

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10154516  
PUBLICATION DATE : 09-06-98

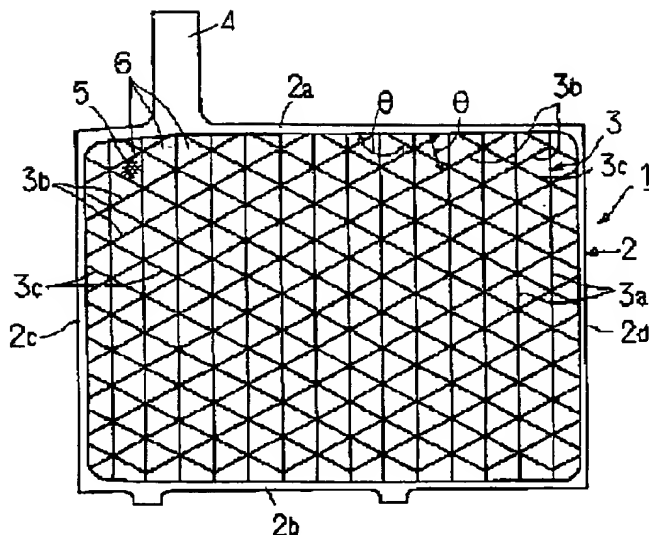
APPLICATION DATE : 21-11-96  
APPLICATION NUMBER : 08310665

APPLICANT : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD;

INVENTOR : OSADA AKIRA;

INT.CL. : H01M 4/73 H01M 4/14

TITLE : LEAD-ACID BATTERY



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the discharge voltage decrease of an lead-acid battery, and suppress the deterioration of life characteristics resulting from the corrosion of grid body ribs by enhancing the collecting performance of the grid body ribs without increasing grid body mass.

**SOLUTION:** The ratio  $S/M$  of the apparent surface area  $S$  ( $\text{mm}^2$ ) of grid body 1 ribs 3 as a collector and the total weight  $M$  (g) of the ribs 3 is set to 4 or more and 6 or less. The maximum value  $L$  of distance between the peripheral ribs 3 or a frame 2 in one unit active material filling portion 6 formed of the mutual ribs 3 or the ribs 3 and the frame 2 and active material 5 in the center in the active material filling portion 6 is set to 4mm or less.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-154516

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/73  
4/14

H 0 1 M 4/73  
4/14

A  
Q

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-310665

(22) 出願日 平成8年(1996)11月21日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 岩本 剛彦

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 相羽 恒美

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 狩集 護

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松本 英俊 (外1名)

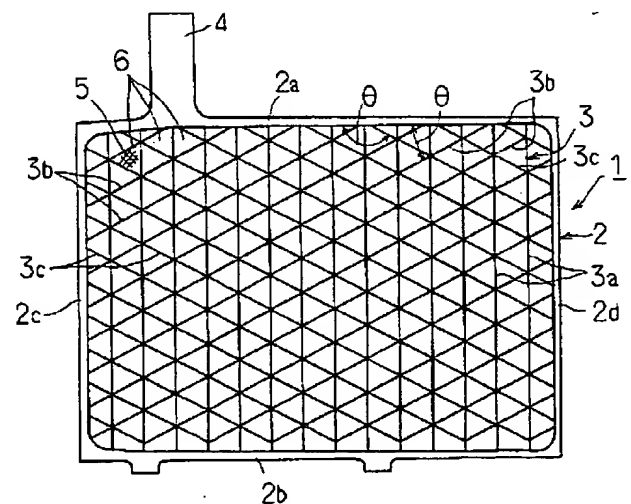
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 格子体質量を増加させずに格子体内骨の集電性を向上させて、鉛蓄電池の放電電圧低下を抑制し、かつ格子体内骨の腐食に起因する寿命特性の低下を抑制する。

【解決手段】 集電体としての格子体1の内骨3の見かけの表面積 $S$  (mm<sup>2</sup>) とこの内骨3の総重量 $M$  (g) との比 $S/M$  を4以上6以下とする。かつ、内骨3同士または内骨3と枠骨2で形成される一単位の活物質充填部6における周囲の内骨3あるいは枠骨2と活物質充填部6内中心の活物質5との距離の最大値 $L$  を4mm以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 格子体に活物質が充填されてなる極板を用いた鉛蓄電池において、

集電体としての前記格子体の内骨の見かけの表面積 $S$  ( $\text{mm}^2$ )と前記内骨の総重量 $M$  ( $\text{g}$ )との比 $S/M$ が4以上6以下であり、かつ前記内骨同士または前記内骨と枠骨で形成される一単位の活物質充填部における周囲の前記内骨あるいは前記枠骨と前記活物質充填部内中心の前記活物質との距離の最大値 $L$ が4mm以下であることを特徴とする鉛蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛蓄電池に関し、特にこの鉛蓄電池で使用している極板の格子体の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】鉛蓄電池の電圧特性を向上させるには、つまり放電電圧を高く維持するには、用いる極板のオーム損を減少させる必要がある。具体的には、極板のオーム損を減少させる手段として、活物質内にカーボン、二酸化スズ等の導電剤を添加することが提案されている。

【0003】しかしながら、活物質内に添加する導電剤としてカーボンを用いた場合には、該カーボンは酸化され易く、電池の寿命全般に亘って機能しない問題点がある。また、活物質内に添加する導電剤として二酸化スズを用いた場合には、該二酸化スズは多量の添加が必要であり、コスト高になる問題点がある。また、カーボンや二酸化スズは、両者とも鉛蓄電池の極板中の活物質内に均一に存在させることが困難な問題点がある。

【0004】このような問題点を回避して極板のオーム損を減少させる有望な手段として、格子体と活物質との接触面積を大きくしたりすることが提案されている。

【0005】格子体と活物質との接触面積を大きくするには、格子体内骨径を太くし、内骨の本数を増やせばよい。

【0006】しかしながら、単に、格子体内骨径を太くし、内骨の本数を増やしたのでは、格子体の質量が増加し、コスト高になる上に、電池の質量当たりのエネルギー密度を高くできない問題点がある。

【0007】そこで、格子体の質量を増加させずに、活物質との接触面積を大きくする手段として、格子体の内骨を細くしてその数を増やす手段がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、格子体の内骨を細くし過ぎると、極板の熟成工程で起きる格子体の腐食に耐えられず、寿命特性が劣化してしまう問題点がある。特に、正極板の格子体は、電池使用中、酸化環境にさらされるため、格子体の腐食が起き易く、前述した問題点が顕著に起こる。

【0009】本発明の目的は、格子体質量を増加させず

に格子体内骨の集電性を向上させることにより、鉛蓄電池の放電電圧低下を抑制し、かつ格子体内骨の腐食に起因する寿命特性の低下を抑制することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、格子体に活物質が充填されてなる極板を用いた鉛蓄電池を改良するものである。

【0011】本発明では、集電体としての格子体の内骨の見かけの表面積 $S$  ( $\text{mm}^2$ )と内骨の総重量 $M$  ( $\text{g}$ )との比 $S/M$ を4以上6以下とする。かつまた、内骨同士または内骨と枠骨で形成される一単位の活物質充填部における周囲の内骨あるいは枠骨と活物質充填部内中心の活物質との距離の最大値 $L$ を4mm以下とする。

【0012】このような条件が、格子体内骨の腐食に起因する寿命特性の劣化を抑制する最適な条件であることを我々の実験により見出した。また、この条件を満たすことにより極板のオーム損を低減でき、電池電圧特性の低下を抑制できる。

【0013】 $S/M$ が4より小さいか、6より大きいと、極端に寿命特性が劣ってくる。また、 $L$ が4mmより大きいと、オーム損が著しく大きくなり、好ましくない。

【0014】格子体の内骨同士または内骨と枠骨で形成される一単位の活物質充填部では、主にその中心部に位置する活物質が集電体である格子との距離が最も離れており、最も集電性に劣る。従って、 $L$ の値は極板のオーム損を向上させる重要な要因の一つであり、その値が大きすぎるとオーム損が大きくなる。この $L$ の値を4mm以下にすると、オーム損を問題にならない範囲とすることができる。

## 【0015】

【発明の実施の形態】図1は、本発明に係る鉛蓄電池で用いる極板の連続鋳造格子体における実施の形態の第1例を示したものである。

【0016】この格子体1は、枠骨2と、この枠骨2内の内骨3と、枠骨2の上部に突設された耳部4とで構成されている。枠骨2は、水平向きの上部枠骨部2aと、これに平行な下部枠骨部2bと、これら枠骨部2a、2bに直交する向きでその両端をつないでいる垂直向きの側部枠骨部2c、2dとで構成されている。内骨3は、側部枠骨部2c、2dに平行する向きで横方向に所定ピッチで設けられていて両端が上部枠骨部2aと下部枠骨部2bとに一体につながれている縦内骨部3aと、上部枠骨部2aに対して反時計回りになす角度 $\theta$ が例えば $30^\circ$ となるように傾斜させて両端が枠骨2のいずれかの部分に一体につながれている斜め内骨部3bと、上部枠骨部2aに対して反時計回りになす角度 $\theta$ が例えば $150^\circ$ となるように傾斜させて両端が枠骨2のいずれかの部分に一体につながれている斜め内骨部3cとで構成されている。このような角度 $\theta$ の相違により斜め内骨部3

b, 3cは、相互に交差する状態になっている。このような格子体1内には、活物質5が充填されている。より詳しく表現すると、内骨3同士または内骨3と枠骨2で形成される空間である一単位の多数の活物質充填部6内に活物質5がそれぞれ充填されている。

【0017】本例では、格子体1の縦寸法が111mm、横寸法が144mmであり、内骨3の見かけの表面積Sは142.4mm<sup>2</sup>、内骨3の総重量Mは27.5gであった。このためS/Mの比は5.2である。この格子体1を実施の形態4の格子体と称する。これら寸法は、格子体1を製造する鋳造型の設計を工夫することで任意の値が得られる。特に、従来主流であったブックモールド方式では溶湯鉛の湯流れ等の要因を考慮する必要があったが、回転ドラム表面に格子形状に彫り込んだ凹部を鋳型とし、そこに溶融鉛を注ぎ込み鉛を凝固させて格子体1を製造する連続鋳造方式による格子体1の鋳造では、湯流れ等を考慮する必要がなく、格子体寸法、格子体デザインの自由度が大きくなる利点があり、様々な格子体の設計が可能である。

【0018】このような格子体1に活物質5のペースト

を充填し、鉛蓄電池用の正極板と負極板を得た。これらの正極板及び負極板を用い、本発明の鉛蓄電池（実施の形態4の鉛蓄電池と称する。）を作製した。

【0019】この実施の形態4の鉛蓄電池、及びM、Lの値を実施の形態4の格子体と同じくし、格子体の外観を実施の形態4の格子体に類似させ、Sの値のみ変化した実施の形態1、2、比較例1、2の鉛蓄電池と、Mの値を実施の形態4の格子体と同じくし、格子体の外観を実施の形態4の格子体に類似させ、Sの値を調整することでLの値を変化させた格子体を用いた実施の形態3、4、比較例3の鉛蓄電池を作製した。

【0020】表1にこれらの鉛蓄電池に用いた格子体のS、M、L、S/Mを示す。また、それらの電池に用いた格子体の鉛合に含まれる化学成分及びペーストの密度を表2に示す。なお、実施の形態1、2、比較例1、2に用いた極板の活物質内には、カーボン、二酸化スズ等の導電剤の添加は行わなかった。

【0021】

【表1】

	S (mm <sup>2</sup> )	M (g)	L (mm)	S/M
比較例1	81.9	27.5	4.0	3.0
実施の形態1	111.2	27.5	4.0	4.0
実施の形態2	132.0	27.5	4.0	4.8
実施の形態3	137.5	27.5	3.0	5.0
実施の形態4	142.4	27.5	2.0	5.2
実施の形態5	164.5	27.5	4.0	6.0
比較例2	193.3	27.5	4.0	7.0
比較例3	135.0	27.5	5.0	4.7

【表2】

化学成分(%)	Sb	1.65±0.15
	As	0.25±0.05
ペースト密度(g/cm <sup>3</sup> )		4.05±0.15

以上の鉛蓄電池（55D23型）を以下の試験に供した。

【0022】（実験1）高率放電特性は完全充電後の電池を周囲温度-15℃±1℃において16時間以上放置した後、300Aで放電し、放電開始から5秒目の電圧（以下、5秒目電圧と略記する。）と電池電圧6Vまでの到達時間を測定した。

【0023】図2は、S/Mの比を変えた実施の形態1、2、5、比較例1、2の電池の高率放電特性の5秒目電圧の関係を示したものである。図2より、S/Mの比を大きくするに従い電池の5秒目電圧が高いことがわかる。また、S/Mの比が4を下回ると極板のオーム損

が飛躍的に増大するためか電池の5秒目電圧が極端に低下することがわかる。

【0024】図3は、Lの値を変えた実施の形態3、4、5、比較例3の電池の高率放電特性の5秒目電圧の関係を示したものである。この図3より、Lの値が小さいほど極板のオーム損が減少し、電池の5秒目電圧が高くなることがわかる。また、Lの値が4mmを越える比較例3は、S/Mの比が4～6の範囲にあっても極板のオーム損が飛躍的に増大したためか電池の5秒目電圧が極端に低下することがわかる。

【0025】（実験2）軽負荷寿命試験は、電池に10分間14.8±0.03V（制限電流25A）充電を行った後に、4分間25A定電流放電を行う充放電サイクルを480回繰り返し、その後356A放電を行って30秒目の電池電圧（以下、30秒目電圧と略記する。）を測定し、この30秒目電圧が7.2Vを下回るまでのサイクル数を測定した。

【0026】図4は、S/Mの比と寿命特性の関係を示したものである。この図3より、S/Mの比が5付近を

ピークにしてそれより大きくなっても寿命特性が劣化することがわかる。また、 $S/M$ の比が4を下回る比較例1は、極端に寿命特性が劣っている。その理由は、電流密度が大きくなってしまい、内骨に生じる腐食層が大きくなってしまいうので、実際の格子体と活物質との接触面積が小さくなり、電圧特性を劣化させると同時に寿命特性を劣化させてしまうからである。また、 $S/M$ の比が6を上回る比較例2も極端に寿命特性が劣っている。その理由は、極板の熟成工程で起きる腐食及び電池使用初期で起きる腐食に耐えられなく格子体が切損してしまい、寿命特性を劣化させてしまうからである。

【0027】この実施の形態の各例では、図1に示した外観の格子体1を用いた鉛蓄電池についてその有効性を検証したが、例えば図5に示す外観の格子体1（なお、この格子体では、内骨3は、縦内骨部3aと横内骨部3dとで構成されている。）を用いた鉛蓄電池についても $S/M$ が4以上6以下であり、 $L$ を4mm以下とすることで前述した実施の形態の各例と同等の結果が得られた。

【0028】

【発明の効果】本発明に係る鉛蓄電池では、集電体としての格子体の内骨の見かけの表面積 $S$ （ $\text{mm}^2$ ）と内骨の総重量 $M$ （ $\text{g}$ ）との比 $S/M$ を4以上6以下とし、かつ、内骨同士または内骨と枠骨で形成される一単位の活物質充填部における周囲の内骨あるいは枠骨と活物質充填部内中心の活物質との距離の最大値 $L$ を4mm以下としているので、格子体質量を増加させずに格子体内骨の集電性を向上させることができ、鉛蓄電池の放電電圧低下を抑制し、かつ格子体内骨の腐食に起因する寿命特性の低下を抑制することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る鉛蓄電池で用いる格子体の外観の一例を示した正面図である。

【図2】格子体内骨の見かけの表面積 $S$ とこの内骨の総重量 $M$ との比 $S/M$ と、鉛蓄電池の5秒目電圧との関係を示した図である。

【図3】格子体内骨同士または内骨と枠骨で形成される一単位の活物質充填部において、内骨あるいは枠骨と活物質充填部内中心の活物質との距離の最大値 $L$ と、鉛蓄電池の5秒目電圧との関係を示した図である。

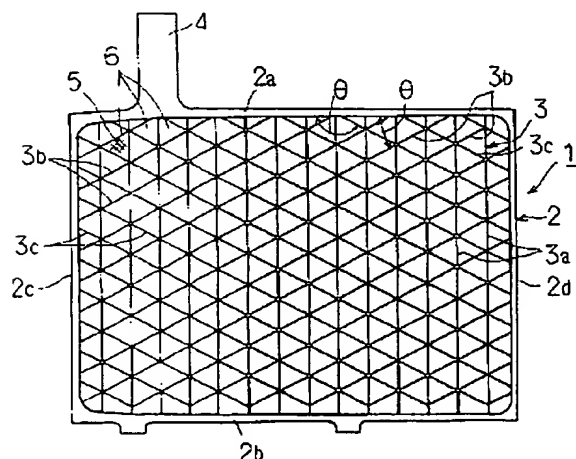
【図4】格子体内骨の見かけの表面積 $S$ とこの内骨の総重量 $M$ との比 $S/M$ と、鉛蓄電池のサイクル寿命特性との関係を示した図である。

【図5】本発明の鉛蓄電池に用いる格子体の外観の他の例を示した正面図である。

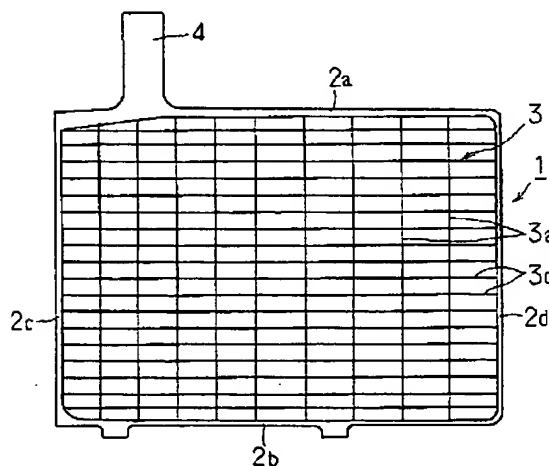
#### 【符号の説明】

- 1 格子体
- 2 枠骨
- 2a 上部枠骨部
- 2b 下部枠骨部
- 2c, 2d 側部枠骨部
- 3 内骨
- 3a 縦内骨部
- 3b, 3c 斜め内骨部
- 3d 横内骨部
- 4 耳部
- 5 活物質
- 6 一単位の活物質充填部

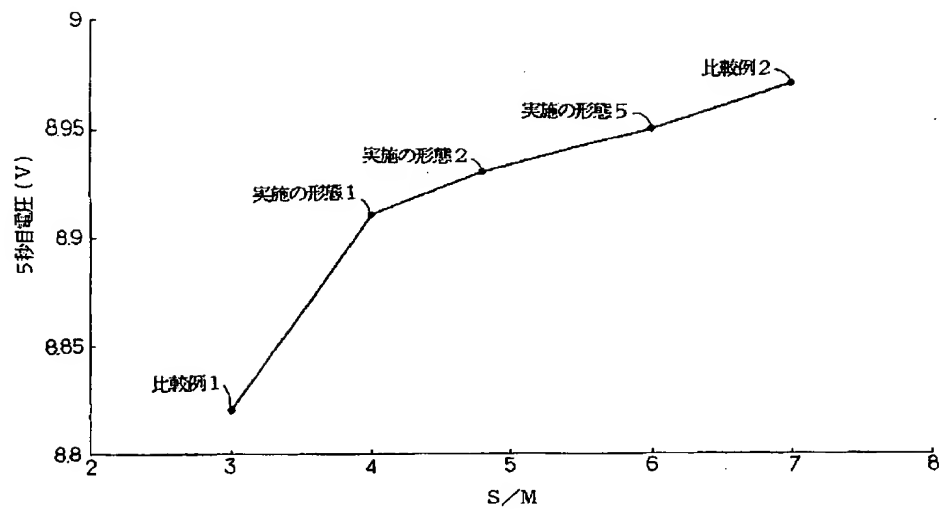
【図1】



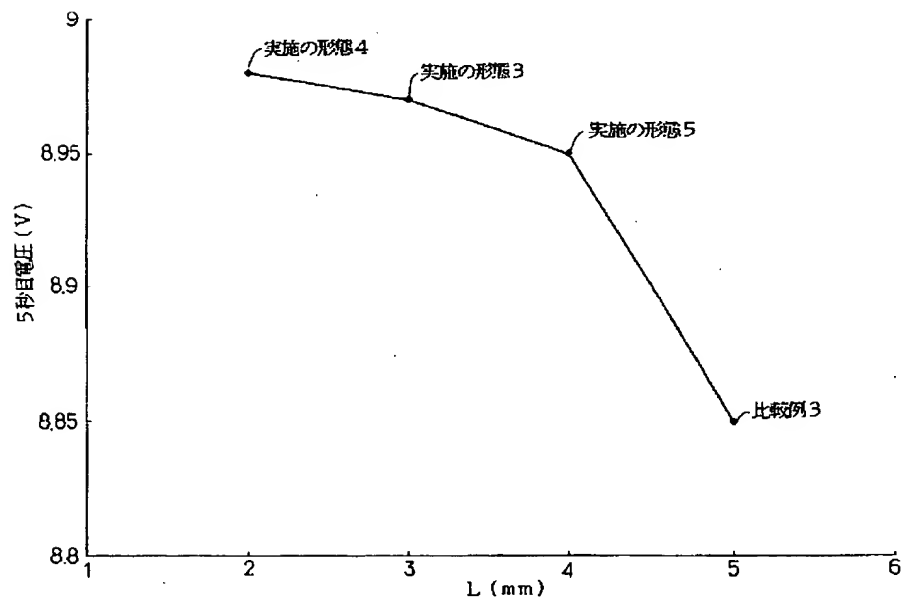
【図5】



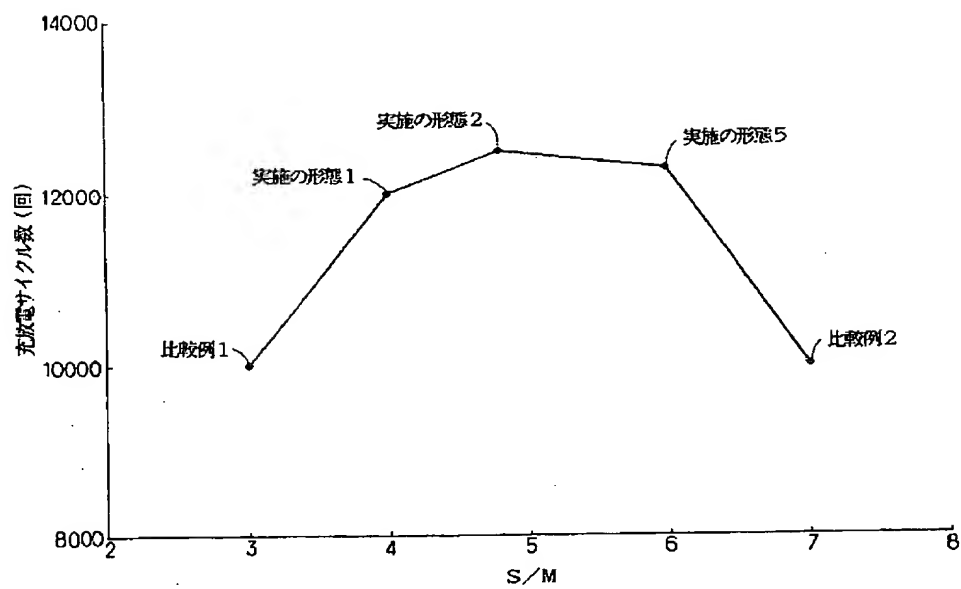
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 長田 章  
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号  
新神戸電機株式会社内